

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-025951  
(43)Date of publication of application : 27.02.1979

---

(51)Int.Cl. C08K 5/52  
C07F 9/15

---

(21)Application number : 52-091309 (71)Applicant : ADEKA ARGUS CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.07.1977 (72)Inventor : UIRIAMU II RAISUNAA  
MINAGAWA MOTONOB  
NAKAHARA YUTAKA

---

**(54) SYNTHETIC RESIN COMPOSITION**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** A resin composition having improved heat and light-resistance, comprising a specific diaryl pentaerythritol diphosphite and a synthetic resin.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

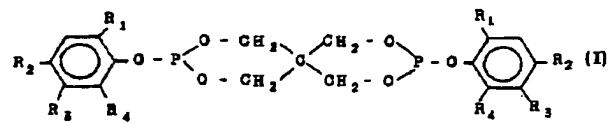
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



すぐれた樹脂組成物を与えることを見いだし本発明に到達した。



(上式中、R<sub>1</sub>は第3ブチル基または第3アミル基を示す。R<sub>2</sub>は水素原子、メチル基、第3ブチル基、第3アミル基、フェニル基またはシクロヘキシル基を示す。R<sub>3</sub>は水素原子、メチル基または第3ブチル基を示す。R<sub>4</sub>は水素原子またはメチル基を示す。ただしR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>が全て同時に水素原子を示すことはない。)

本発明において用いられる上記式(I)で表わされるホスファイト化合物の代表例を次の表-1に示す。表中×は第3ブチル基を示す。

表-1

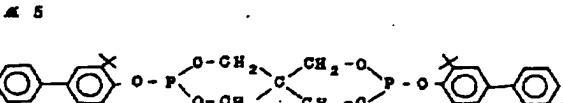
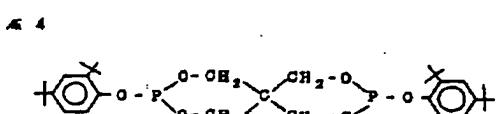
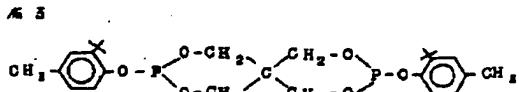
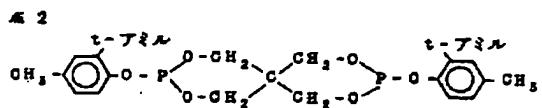
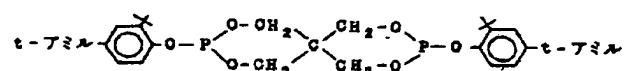


表-2

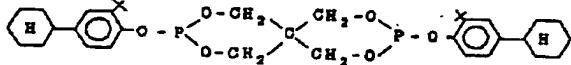


表-3

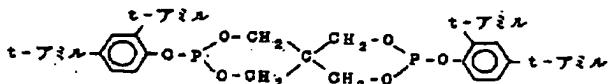


表-4

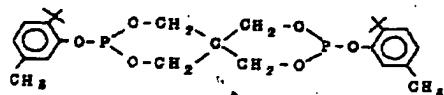


表-5

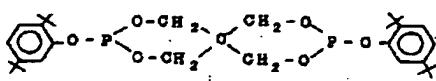
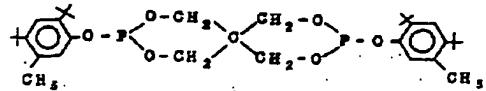
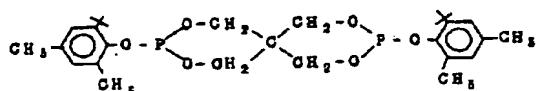


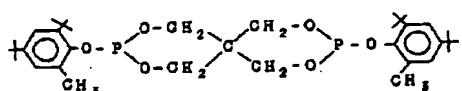
表-6



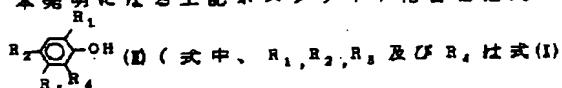
511



512



本発明になる上記ホスファイト化合物は式



と同じ意味を示す)で示されるフェノールとベンタエリスリトールと三塩化リンを反応させるかまたは上記式(Ⅱ)で示されるフェノールとベンタエリスリトールとトリフェニルホスファイトを反応させることによつて製造することができる。

次に本発明になる化合物の具体的な合成例を

示す。

#### 合成例 (54化合物の合成)

31.0 g (0.1モル)のトリフェニルホスファイト、6.8 g (0.05モル)のベンタエリスリトール、21.6 g (0.105モル)の2,4-ジ-第3ブチルフェノール及び0.06 gの炭酸カリウムをとり窒素気流下150℃で3時間反応後最高160℃/3mHgの条件で脱フェノールを行なつた(脱フェノール率98%)。冷却後無色のガラス状固体が得られた。

本発明は合成樹脂に対して前記式(Ⅰ)で示されるホスファイト化合物を添加することによつて該合成樹脂を安定化させるものであり、その添加量は合成樹脂100重量部に対し0.001~10重量部であり特に0.01~5重量部が好ましい。

本発明によつて安定化される合成樹脂としては、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-3-メチルブテンなどのα-オレフィン重合体またはエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体な

3391

どのポリオレフィンおよびこれらの共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ臭化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリフッソ化ビニリデン、臭素化ポリエチレン、塩化ジム、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-プロピレン共重合体、塩化ビニル-ステレン共重合体、塩化ビニル-イソブチレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-ステレン-無水マレイン酸三元共重合体、塩化ビニル-ステレン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-イソブチレン共重合体、塩化ビニル-塩素化プロピレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン-酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル-メタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、内部可塩化ポリ塩化ビニルな

どの含ハロゲン合成樹脂、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ステレンと他の单量体(例えば無水マレイン酸、ブタジエン、アクリロニトリルなど)との共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-ステレン共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエン-ステレン共重合体、メタクリル酸エステル-ブタジエン-ステレン共重合体、ポリメチルメタクリレートなどのメタクリレート樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、直鎖ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリウレタン、織維系樹脂、あるいはフェノール樹脂、エリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂などを挙げることができる。更に、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、ステレン-ブタジエン共重合ゴムなどのゴム類やこれらの樹脂のブレンド品であつてもよい。

また、過酸化物あるいは放射線等によつて架

着させた聚丙烯等の聚物合成樹脂及び発泡剤によつて発泡させた発泡ポリスチレン等の発泡合成樹脂も包含される。

本発明の組成物に、さらにフエノール系の抗酸化剤を合成樹脂100重量部に対して0.01～5重量部添加することによつて相乗的に作用し酸化安定性を改善することができる。フエノール系抗酸化剤としてはたとえば、2,6-ジ-第3ブチル-4-クレゾール、ステアリル-(3,5-ジ-メチル-4-ヒドロキシベンジル)テオタリコーレート、ステアリル-β-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-第3ブチルフェニル)プロピオネート、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-第3ブチル)ベンジルマロネート、2,2'-メテレンビス(4-メチル-6-第3ブチルフェノール)、4,4'-メテレンビス(2,6-ジ-第3ブチルフェノール)、2,2'-メテレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)4-クレゾール]、ビス[3,3-ビス(4-ヒドロキシ-3-第3ブチルフェニル)

特開昭54-25951(4)

ブチリックアシド]グリコールエステル、4,4'-ブチリデンビス(6-第3ブチル-4-クレゾール)、1,3,5-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第3ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリス(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブロピオネート]メタン、1,3,5-トリス(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス[(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、2-オクチルテオ-4,6-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-第3ブチル)フェノキシ-1,3,5-トリアジン、4,4'-テオビス(6-第3ブチル-4-クレゾール)などがあげられる。

本発明の組成物に光安定剤を添加することによつてその耐光性をさらに改善することができる。これらの光安定剤としてはたとえば、2-

ヒドロキシ-4-メトキシベンジフェノン、2-ヒドロキシ-4-ヨ-オクトキシベンジフェノン、2,2'-ジ-ヒドロキシ-4-メトキシベンジフェノン、2,4-ジヒドロキシベンジフェノン等のヒドロキシベンジフェノン類、2-(2'-ヒドロキシ-3'-メ-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-メ-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-メ-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール類、フェニルサリシレート、ヨ-エ-ブチルフェニルサリシレート、2,4-ジ-ヨ-ブチルフェニル-3,5-ジ-ヨ-ブチル-4-ヒドロキシベンジエート等のベンゾエート類、2,2'-テオビス(4-ヨ-オクチルフェノール)ヨ-カ、(2,2'-テオビス(4-ヨ-オクチルフェノラート))-ヨ-ブチルアミンヨ-カ、(3,5-ジ-ヨ-ブチ

ル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホン酸モノエチルエステルヨ-カ等のニオケル化合物類、置換アクリロニトリル類及び2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジニルベンゾエート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジニル)セバケート、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジニル)ニトリロトリアセテート、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジニル)ブタンテトラカルボキシレート等のビペリジン系化合物類等があげられる。

本発明の組成物に硫黄系抗酸化剤を含有させることもできる。硫黄系抗酸化剤としては、たとえば、ジステアリルテオジブロピオネート、ジラクリルテオジブロピオネート、ベンタエリスリトールテトラ(ヨ-ラクリルテオブロピオネート)、1,3,5-トリス-ヨ-ステアリルテオブロピオニルオキシエチルイソシアヌレートなどがあげられる。

本発明の組成物に、必要に応じて他のホスファイト系の化合物を添加することによつて、耐

光性及び耐熱性をさらに改善することができる。このホスフアイト系の化合物としては例えば、トリオクチルホスフアイト、トリラウリルホスフアイト、トリデシルホスフアイト、オクチル-ジフェニルホスフアイト、トリフェニルホスフアイト、トリス(ブトキシエチル)ホスフアイト、トリス(ノニルフェニル)ホスフアイト、ジステアリルベンタエリスリトールジホスフアイト、テトラ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-メチル-5-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタンジホスフアイト、テトラ(0.2-1.5混合アルキル)-4,4'-イソブロピリデンジフェニルジホスフアイト、テトラ(トリデシル)-4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-第3ブチルフェノール)ジホスフアイト、トリス(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホスフアイト、トリス(モノ-ジ混合ノニルフェニル)ホスフアイト、水素化-4,4'-イソブロピリデンジフェノールボリホスフアイト、ビス(オクチルフェニル)-ビ

ス[4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-第3ブチルフェノール)]・1,6-ヘキサンジオールジホスフアイト、フェニル・4,4'-イソブロピリデンジフェノール・ベンタエリスリトールジホスフアイト、トリス[4,4'-イソブロピリデンビス(2-第3ブチルフェノール)]ホスフアイト、フェニル・ジイソデシルホスフアイト、ジ(ノニルフェニル)ベンタエリスリトールジホスフアイト、トリス(1,3-ジ-ステアロイルオキシソブロビル)ホスフアイト、4,4'-イソブロピリデンビス(2-第3ブチルフェノール)・ジ(ノニルフェニル)ホスフアイトなどがあげられる。その他、必要に応じて、重金属不活性化剤、造核剤、金属石けん、有機錫化合物、可塑剤、エポキシ化合物、顔料、充填剤、発泡剤、帶電防止剤、難燃剤、滑剤、加工助剤等を包含させることができる。

次に本発明を実施例によつて具体的に説明する。しかしながら本発明はこれらの実施例に上つて限定されるものではない。

## 実施例 1

下記配合物を180℃で5分間ミキシングロールで混練し、次いで180℃、250kg/cm<sup>2</sup>で5分間圧縮成型し、厚さ1mmの試験片を作成した。この試験片を用いて160℃のギヤーオーブン中での熱安定性試験を行なつた。また、72時間螢光灯照射後の試験片の黄色度をハンター比色計を用いて測定した。結果を表-2に示す。

## 配合

未安定化ポリブロビレン	100	重量部
カルシウムステアレート	0.2	
ジラウリルテオジブロビオネート	0.2	
ベンタエリスリトールテトラキス(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニルブロビオネート)	0.1	
ホスフアイト化合物(表-2)	0.1	

表-2

順	ホスフアイト化合物	熱安定性	黄色度(%)	
比較例		時間	オリジナル	72時間後
1-1	なし	557	11.8	16.2
1-2	ジステアリルベンタエリスリトールジホスフアイト	462	9.4	12.6
1-3	ジフェニルベンタエリスリトールジホスフアイト	425	11.2	14.5
1-4	トリス(2,4-ジ-第3ブチルフェニル)ホスフアイト	586	10.5	14.0
実施例				
1-1	成-1(表-1)	733	8.9	11.0
1-2	成-3( )	812	8.3	10.2
1-3	成-4( )	835	8.3	9.8
1-4	成-6( )	748	8.8	10.9
1-5	成-7( )	790	8.7	10.6
1-6	成-9( )	756	8.5	10.5
1-7	成-10( )	785	9.0	11.2
1-8	成-11( )	804	8.7	10.8

表-3

## 実施例2

次の配合物を150℃の温度で5分間ミキシングロールで混練し、次いで150℃の温度、180 kp/cm<sup>2</sup>の条件で5分間圧縮成型を行い、厚さ1.2mmのシートを作成した。このシートを10×20mmの試験片としてアルミ箔上、150℃の温度で空気中に於けるギヤーオーブン加熱劣化試験を行つた。なお、同一サンプルに10枚の試片を用い5枚以上が変色、ワックス状化した時点を劣化時間とした。

その結果を表-3に示す。

## 配合

ポリエチレン樹脂(ハイゼックス5100E、100重量部	
三井石油社製	
ジラウリルチオジプロピオネート	0.5
ステアリル-3,5-ジ-第5ブチル-4-	0.1
ヒドロキシフェニルプロピオネート	
ホスファイト化合物(表-3)	0.05

成	ホスファイト化合物	劣化時間
比較例		
2-1	なし	283時間
2-2	トリス(ノニルフェニル)ホスファイト	375
2-3	ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト	402
2-4	ビス(2,4-ジ-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト	358
実施例		
2-1	成2(表-1)	507
2-2	成4( )	564
2-3	成5( )	521
2-4	成7( )	533
2-5	成8( )	525
2-6	成11( )	550
2-7	成12( )	548

## 実施例3

本発明による安定剤のポリブテン樹脂に対する効果をみるために以下の配合で140℃の温度で5分間ミキシングロールで混練し、次いで160℃、200 kp/cm<sup>2</sup>圧力の条件で5分間圧縮成型を行つて厚さ1mmのシートを作成した。

得られたシートを40×150mmの大きさに切断して夫々独立したシリンダー中に吊し酸化劣化開始時間を測定した。その結果を表-4に示す。尚、シリンダー内は酸素雰囲気中1気圧、160℃の温度に設定した。又酸化劣化開始時間はシリンダー内の圧力が急激に減少し始める時点を記録計から読み取つた。

## &lt;配合&gt;

未安定化ポリブテン樹脂	100重量部
ステアリン酸カルシウム	1.0
ジステアリルチオジプロピオネート	0.5
トリス(3,5-ジ-第5ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート	0.2
ホスファイト化合物(表-4)	0.2

表-4

成	ホスファイト化合物	劣化開始時間
比較例		時間
3-1	なし	294
3-2	トリス(2-第5ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト	380
3-3	ジイソデシルベンゼニエリスリトールジホスファイト	391
実施例		
3-1	成1(表-1)	506
3-2	成5( )	565
3-3	成4( )	582
3-4	成6( )	534
3-5	成8( )	526
3-6	成10( )	544
3-7	成12( )	537

## 実施例 4

ABS樹脂(Blendex 111)		100重量部
亜鉛ステアレート	0.5	
トリス(3,5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニルオキシエチル)イソシアヌレート	0.1	
ホスファイト化合物(表-5)	0.2	

上記配合物をロール練り後プレスして厚さ0.5mmのシートを作成した。このシートを用い135℃のギヤーオーブン中で20時間加熱後、のシートの着色の度合をハンター比色計で測定し白色度で示した。結果を表-5に示す。

表-5

番	ホスファイト化合物	白色度
比較例		
4-1	なし	16.5
4-2	トリス(2-第3ブチルフェニル)ホスファイト	21
4-3	トリステアリルホスファイト	18
4-4	ビス(2-第3ブチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト	23
実施例		
4-1	属 1(表-1)	5.6
4-2	属 5( )	4.0
4-3	属 5( )	5.7
4-4	属 9( )	3.9
4-5	属 11( )	4.2

## 実施例 5

ポリ塩化ビニル樹脂(Geon 103 EP、日本ゼン社製品)100重量部、ジオクチルフタレート4.2重量部、エポキシ化大豆油5重量部、亜鉛ステアレート0.3重量部、ベリウムステアレート0.5重量部、ステアリン酸0.3重量部、4,4'-*n*-ブチリデンビス(2-第3ブチル-5-メチルフェノール)0.05重量部及びホスファイト化合物(表-6)0.2重量部をミキシングロールで175℃の温度で5分間混練したあと175℃の温度で圧縮成形し透明なシートを作成した。次いで190℃の温度でギヤーオーブン中空気雰囲気下で熱劣化試験を行つた。尚、劣化開始時間は着色の度合で判断した。また、開保湿度100%、温度175℃に保つた恒温槽中の試験も行なつた。結果を表-6に示す。

表-6

番	ホスファイト化合物	劣化開始時間	
		分	分
比較例			
5-1	なし	4.5	7.5
5-2	トリス(2,4-ジ-第3ブチルフェニル)ホスファイト	9.0	9.5
5-3	オクチルジフェニルホスファイト	8.5	8.0
実施例			
5-1	属 2(表-1)	9.5	12.5
5-2	属 3( )	10.5	14.0
5-3	属 4( )	11.0	15.0
5-4	属 7( )	10.0	15.5
5-5	属 9( )	9.5	15.0
5-6	属 11( )	11.0	14.5

## 実施例 6

本発明に係る化合物のエチレン酢酸ビニル共重合体に対する効果をみるために、次の配合で試料を作成し175℃のギヤーオーブン中での熱安定性および初期着色性を測定した。なお、初期着色に関してはハンター比色計を用いて黄度を求めた。結果を表-7に示した。

## &lt;配合&gt;

エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂	100 重量部
モンタン 頸系滑剤	0.3
1,1,5-トリス(2'-メチル-4'-ヒドロキシ-5'-第3ブチルフェニル)ブタン	0.05
ホスファイト化合物(表-7)	0.1

表-7

番	ホスファイト化合物	熱安定性	初期着色性
比較例		分	%
6-1	なし	8.0	2.5
6-2	ジフェニルベンタエリスリトールジホスファイト	10.5	1.7
6-3	トリス(2,4-ジ-第3ブチルフェニル)ホスファイト	10.0	1.8
実施例			
6-1	6-2(表-1)	15.0	1.1
6-2	6-3(表-1)	14.5	9
6-3	6-4(表-1)	15.0	9
6-4	6-5(表-1)	14.0	1.0
6-5	6-6(表-1)	13.5	1.1
6-6	6-11(表-1)	14.5	9

## 実施例 7

ポリブチレンテレフタレート	100 重量部
1,3,5-トリス(3',5'-ジ-第3ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン	0.2
ホスファイト化合物(表-8)	0.2

上記配合物を270℃でインジエクション加工し試験片を作成した。この試験片を用いて150℃、240時間熱老化後の抗張力強率を測定した。結果を表-8に示す。

表-8

番	ホスファイト化合物	抗張力強率
比較例		%
7-1	なし	5.5
7-2	トリス(ノニルフェニル)ホスファイト	6.8
7-3	トリス(2-第3ブチルフェニル)ホスファイト	6.4
実施例		
7-1	7-1(表-1)	8.2
7-2	7-3(表-1)	8.6
7-3	7-4(表-1)	8.9
7-4	7-7(表-1)	8.5
7-5	7-8(表-1)	8.2
7-6	7-11(表-1)	8.6

本発明において用いられるホスファイト化合物の耐水性をみるために、ホスファイト化合物 3 g をシヤーレにとり水を張ったデシケーター中に 24 時間放置した。

このホスファイトについて 3 個のリンの含有率を測定した。ホスファイトの 3 個のリンは加水分解を受けることによって 5 個のリンへと変化するので、3 個のリンの減少率がホスファイトの加水分解率と一致するものと考えられる。結果を表-9 に示す。

番号	ホスファイト化合物	3 個のリン含有率		加水分解率
		オリジナル	24 時間後	
8-1	ジステアリルベンタエリスリトール ジホスファイト	8.22%	0.70%	91.5%
8-2	トリスノニルエニルホスファイト	4.39	0.75	83.0
8-3	トリス(2-ツ-ジ-3-ブチルフェニル)ホスファイト	4.68	2.24	52.2
8-4	ビス(2-ジ-3-ブチルフェニル)ベ ンタエリスリトールジホスファイト	1.24	0.42	48.3
実施例				
8-1	8-1 (実-1)	8.66	7.76	1.8.6
8-2	8-2 ( )	11.0	8.99	1.8.2
8-3	8-3 ( )	11.7	1.04	1.10
8-4	8-4 ( )	1.02	0.50	0.8.8
8-5	8-5 ( )	2.54	0.13	1.2.9
8-6	8-6 ( )	2.17	0.96	1.3.2
8-7	8-7 ( )	2.21	0.23	1.0.6
8-8	8-8 ( )	1.16	0.78	1.5.7
8-9	8-9 ( )	1.01	0.64	1.4.5
8-10	8-10 ( )	2.56	0.43	1.1.9
8-11	8-11 ( )	1.11	0.00	1.0.0
8-12	8-12 ( )	2.61	0.70	9.5

特許出願人

アデカ・アーガス化学株式会社  
代理人  
古谷謙

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**